

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11168033 A**

(43) Date of publication of application: **22.06.99**

(51) Int. Cl.

H01G 9/02
H01G 9/038

(21) Application number: **09333285**

(22) Date of filing: **03.12.97**

(71) Applicant: **ASAHI GLASS CO LTD**

(72) Inventor: **KAZUHARA MANABU**
HIRATSUKA KAZUYA
KAWASATO TAKESHI
IKEDA KATSU HARU

(54) **ELECTRIC DOUBLE-LAYER CAPACITOR**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electric double layer capacitor having small internal resistance and large capacitance per unit volume.

SOLUTION: This capacitor comprises a separator which is made of paper made of, by weight 50% or more fibers made by beating recycled cellulose fibers and interposed between a positive electrode and a negative electrode

and impregnated with nonaqueous electrolytic solution. The separator has a thickness of 20 to 60 μm and a density of 0.30 to 0.60 g/cm^3 .

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-168033

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月22日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 G 9/02
9/038

H 0 1 G 9/00

3 0 1 C
3 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-333285

(22) 出願日 平成9年(1997)12月3日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 数原 学

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 平塚 和也

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 河里 健

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電気二重層キャパシタ

(57) 【要約】

【課題】 内部抵抗が低く、単位体積あたりの容量が大きい電気二重層キャパシタを提供する。

【解決手段】 炭素質電極からなる正極と負極との間に、再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を50重量%以上使用して抄造されてなる紙からなるセパレータを配置し、非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタ。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置し、非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータが、再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を 50 重量%以上含んで抄造されてなる紙であることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項 2】再生セルロース繊維を叩解してなる繊維は、JIS-P8121 に規定されるカナダ標準ろ水度が 0~600 ml である請求項 1 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 3】セパレータは、厚さが 20~60 μm 、密度が 0.30~0.60 g/cm^3 である請求項 1 又は 2 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 4】炭素質電極が比表面積 700~2500 m^2/g の炭素材料と有機バインダとからなり、電解液の溶質が $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 又は $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$

(ただし、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 はそれぞれ独立に炭素数 1~6 のアルキル基である) で表される第 4 級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 AsF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ 又は ClO_4^- のアニオンとからなる塩であり、電解液の溶媒がプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、スルホラン及びメチルスルホランからなる群から選ばれる 1 種以上である請求項 1、2 又は 3 記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項 5】セパレータが、あらかじめ 90~250℃ で熱処理された後に正極と負極との間に配置される請求項 1、2、3 又は 4 記載の電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高出力、高エネルギー密度の非水系電気二重層キャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電気二重層キャパシタの正極と負極との間に配置されるセパレータとしては電解紙、ポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、クラフト紙、レーヨン繊維とサイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート等が知られている(特開平 9-45586、特開平 1-304719 等)。セパレータの役割は、正極と負極の間を電気的に絶縁する一方、充放電に伴って起きる電解液中のイオンの移動を円滑化することにある。

【0003】近年、大電流放電用の電気二重層キャパシタが注目されている。ところが、ポリエチレン等の有機繊維系のセパレータでは電解液の吸液性と保液性が低いので、イオン伝導度が低くて電気二重層キャパシタの内部抵抗が大きい。そのため、電気二重層キャパシタの大きな特性の一つである瞬時の大電流放電を行うと、電

圧降下が大きく実用的でなかった。

【0004】また、従来の紙からなるセパレータは耐熱性、引張強度に優れているので、太陽電池とのハイブリッド電源のように大電流放電をしない電源用途に使用される電気二重層キャパシタ用としては有効な場合もある。しかし、大電流放電する電解液が非水系である電気二重層キャパシタに紙のセパレータを用いた場合は、イオン透過性が不十分である。

【0005】また、電気二重層キャパシタでは低抵抗化と単位体積あたりの高容量化が望まれているため、セパレータを極力薄くする必要があるが、紙からなるセパレータを薄くすると正極と負極との間の絶縁性が不十分となつてミクロ的にショートし、自己放電しやすくなったり、キャパシタの製造歩留まりが低下するおそれがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、耐熱性、イオン透過性に優れるとともに、薄くても強度が高くかつ絶縁性に優れたセパレータを用いることにより、電気二重層キャパシタの低抵抗化と高容量化を実現することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、炭素質電極からなる正極と負極との間にセパレータを配置し、非水系電解液を含浸させてなる電気二重層キャパシタにおいて、前記セパレータが、再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を 50 重量%以上含んで抄造されてなる紙であることを特徴とする電気二重層キャパシタを提供する。

【0008】本発明は、非水系電解液を使用する電気二重層キャパシタのセパレータの原料として、高重合度の再生セルロース繊維や溶剤紡糸レーヨン等の、通常の抄紙工程に設置された叩解機で叩解可能な再生セルロース繊維を、叩解して使用する。

【0009】再生セルロース繊維を叩解してなる繊維が 50 重量%未満であると、セパレータの抵抗が高くなったり、セパレータの強度が低下する。セパレータの強度を維持するにはセパレータの厚さを厚くすればよいが、抵抗が増大するので好ましくない。本発明では再生セルロース繊維を叩解してなる繊維は 65 重量%以上であると好ましく、80 重量%以上であるとさらに好ましい。

【0010】叩解可能な再生セルロース繊維は、叩解処理することにより均一にフィブリル化され、かつ柔軟性が増加する。したがって、この繊維を 50 重量%以上含んで抄造された紙からなるセパレータは高密度で引張強度に優れている。また、叩解処理されてフィブリル化された繊維はきわめて緻密でありかつフィブリルの断面はほぼ真円状であるので、この繊維を 50 重量%以上含んで抄造された紙からなるセパレータは低抵抗である。

【0011】本発明における再生セルロース繊維は、JIS-P8121 に規定されるカナダ標準ろ水度 (Ca

10

20

30

40

50

nadian Standard Freeness、以下CSFという)が0~600mlとなるまで叩解されることが好ましい。溶剤糸系レーヨン等の再生セルロース繊維は、未叩解の状態でCSFが約800mlであり、叩解の程度が弱いと十分にフィブリル化されず、フィブリルによる接着点が少なく強度が低いのでCSFが600ml以下となるまで叩解することが好ましい。また、再生セルロース繊維は叩解するほど緻密性が向上するため高強度化が期待できるので、CSFが0mlとなるまで叩解してもよい。

【0012】叩解された再生セルロース繊維に配合する他の材料は特に限定されず、マニラ麻、サイザル麻、クラフトパルプ等の繊維がいずれも使用できる。また、これらの材料は、再生セルロース繊維の叩解の程度に応じて叩解することが好ましい。

【0013】本発明におけるセパレータは、例えば以下のようにして得られる。まず、数mmに裁断した叩解可能な再生セルロース繊維を叩解機により適度なCSFの数値になるまで叩解する。他方、混合原料となる繊維も同様にして適度に叩解を施した後、再生セルロース繊維が50重量%以上含まれるように適宜混合して所定の厚さの紙を抄造する。このようにして得られた紙を正極と負極との間に配置されるセパレータとして使用する。

【0014】本発明におけるセパレータは、厚さは20~60 μ mであることが好ましく、密度は0.30~0.60g/cm³であるのが好ましい。厚さが20 μ m未満では電極間を十分に絶縁できないおそれがあり、60 μ mを超えると電気二重層キャパシタの容量密度を十分に高くできないおそれがある。また、密度が0.30g/cm³未満であるとセパレータの強度が弱くなりやすく、密度が0.60g/cm³を超えるとイオン透過性が不十分になりやすい。特に、厚さは30~50 μ mの範囲が好ましく、密度は0.35~0.50g/cm³の範囲が好ましい。

【0015】再生セルロース繊維を叩解してなる繊維を50重量%以上含んで抄造された紙からなるセパレータは、通常3~10重量%の水分を含有している。非水系電気二重層キャパシタにおいて漏れ電流を低減し、高耐電圧を確保するには、この水分を除去することが好ましい。セパレータとして使用するときは、前記紙中の水分は1重量%以下であることが好ましい。

【0016】水分を効率よく除去するためには、セパレータを正極と負極の間に配置させる前にあらかじめ90~250℃で加熱することが好ましい。特に大容量の電気二重層キャパシタとするために、一対の長尺状の電極をセパレータを介して巻回してなる素子に電解液を含浸させて有底円筒型容器に収容してなる円筒型、又は正極と負極とをセパレータを介して複数交互に積層してなる素子に電解液を含浸させて角型容器に収容してなる角型等の構造とする場合は、電極とセパレータにより素子を

形成した後では効率よい水分除去ができない。

【0017】熱処理温度が90℃未満であると、セパレータ中の水分の除去が不十分となり、漏れ電流の低減等の効果が少なくなる。250℃を超えるとセパレータ自体の熱分解が開始して強度が低下したり水分が発生する。より好ましくは、熱処理温度は120~230℃である。熱処理時間は熱処理温度との関係により適宜選択されるが、通常3秒以上である。

【0018】熱処理の方法としては、加熱したヒータへの接触、赤外線照射、加熱空気等の方法が適宜選択される。セパレータは通常巻回された状態で入手されるが、巻回された状態では加熱により短時間で効果的に脱水することは困難である。セパレータは緊密に重ねない状態で加熱すると、効果的に脱水ができるので好ましい。具体的には、セパレータの巻回物を乾燥雰囲気中で加熱しながら巻き直して脱水したセパレータ巻回物を作製したり、あらかじめセパレータ巻回物からセパレータシートを複数枚切断し、セパレータシートどうしが緊密に重ねられないように例えば耐熱性スペーサ網を介在させて加熱して脱水してもよい。

【0019】本発明の電気二重層キャパシタは、電極は正極、負極とも炭素材料を主成分とする炭素質電極であり、該電極と電解液との界面に形成される電気二重層に電荷を蓄積することを原理としている。電気二重層キャパシタの容量を大きくするためには炭素材料の比表面積は大きいことが好ましく、炭素質電極は比表面積700~2500m²/gの炭素材料と有機バインダとからなることが好ましい。

【0020】炭素材料としては活性炭、カーボンブラック、ポリアセン等が使用できる。炭素質電極には必要に応じて導電性を高めるために導電材を添加してもよく、有機バインダを加えて金属集電体上にシート状に成形されて集電体と一体化された電極体を形成する。ここで使用する有機バインダとしては、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂等が好ましい。また、金属集電体としては、アルミニウム、ステンレス鋼等の箔、網等が使用できる。特にアルミニウムが軽量かつ低抵抗であるので好ましい。

【0021】電気二重層キャパシタに用いられる電解液には水系電解液と非水系電解液とがあるが、耐電圧は水系で約0.8V、非水系で約2.5Vである。電気二重層キャパシタの静電エネルギーは耐電圧の2乗に比例するので、エネルギー密度の点からは非水系電解液を使用した方が約9倍大きくできるので好ましい。

【0022】本発明の電気二重層キャパシタの非水系電解液の溶質としては、R¹R'¹R²R'²N⁺又はR¹R'¹R²R'²P⁺(ただし、R¹、R'¹、R²、R'²はそれぞれ独立に炭素数1~6のアルキル基)で表される第4級オニウムカチオンと、BF₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻

、 AsF_6^- 、 $\text{N}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2^-$ 、 ClO_4^- 等のアニオンとからなる塩のいずれか1種又は2種以上を混合したものが好ましい。

【0023】また、非水系電解液に使用される有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状カーボネート、スルホラン及びスルホラン誘導体等が好ましい。特にプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、スルホラン及びメチルスルホランからなる群から選ばれる1種以上が好ましい。

【0024】本発明の電気二重層キャパシタの形状としては、一對の長尺状の電極体を長尺状のセパレータを介して巻回し、非水系電解液を含浸させて有底円筒型のケースに收容してなる円筒型、及び矩形の電極体を正極体及び負極体としてセパレータを介して複数交互に積層し、非水系電解液を含浸させて有底角型ケースに收容してなる角型等が大容量が得られるので好ましい。特に円筒型の場合は、巻回するときに電極体及びセパレータの充分な引張り強度が必要とされるが、本発明におけるセパレータは薄くても強度が高いため好適である。

【0025】

【実施例】【例1】溶剤紡糸レーヨンをCSFが200mlとなるまで叩解し、これを用いて厚さ40 μm 、密度0.40 g/cm^3 の紙を抄造し、これをセパレータとした。破断強度は0.70 kg/cm 幅であった。このセパレータは水分を7重量%含有していた。このセパレータを5 $\text{cm}\times 7\text{cm}$ に切断し、あらかじめ空気中で150 $^{\circ}\text{C}$ で1時間乾燥して脱水し、水分含量を1重量%以下とした。

【0026】比表面積1500 m^2/g の活性炭80重量%、カーボンブラック10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%の組成のシート状に成形された電極（電極面積24 cm^2 、電極厚さ0.15 mm ）を、リード端子を有する幅4 cm 、高さ6 cm 、厚さ50 μm の矩形アルミニウム箔の片面に導電性接着剤を介して接合し、加熱して接着剤を熱硬化させてさらに200 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥し、電極体とした。

【0027】露点50 $^{\circ}\text{C}$ のグローブボックス内で上記電極体2枚を、上記脱水されたセパレータを介して電極面を対向させ、厚さ2 mm 、幅5 cm 、高さ7 cm の2枚のガラス製挟持板で挟持してキャパシタ素子を形成した。電極体とセパレータ合計の厚さは0.44 mm であった。次いで、この素子を200 $^{\circ}\text{C}$ で3時間真空加熱することにより、さらに電極中の不純物と水分を除去した。

【0028】電解液としては、プロピレンカーボネートに1.5 mol/l のトリエチルモノメチルアンモニウ

ムテトラフルオロボレート溶解した溶液を用いた。上記素子にこの電解液を真空含浸させて電気二重層キャパシタセルとし、電流密度20 mA/cm^2 で直流抵抗と容量を求めた。直流抵抗は0.20 Ω 、容量は13.2 F であった。電圧2.5 V における漏れ電流は8 μA であった。素子1 cc あたりの容量は12.5 F 、素子1 cc あたりの内部抵抗は0.21 Ω であった。

【0029】【例2】溶剤紡糸レーヨンをCSFが100 ml となるまで叩解した繊維を70重量%と、マニラ麻をCSFが400 ml となるまで叩解した繊維を30重量%との割合で混合して、厚さ50 μm 、密度0.35 g/cm^3 の紙を抄造し、これをセパレータとし、あらかじめセパレータを200 $^{\circ}\text{C}$ で1時間乾燥した以外は例1と同様にキャパシタ素子を組み立てた。セパレータの破断強度は0.96 kg/cm 幅であった。

【0030】上記素子を用いた以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製し、性能を評価した。電極体とセパレータ合計の厚さは0.45 mm であった。直流抵抗は0.24 Ω 、容量は12.1 F であった。電圧2.5 V における漏れ電流は6 μA であった。素子1 cc あたりの容量は11.2 F 、素子1 cc あたりの内部抵抗は0.26 Ω であった。

【0031】【例3】セパレータの予備乾燥を行わなかった以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製し、性能を評価した。電極体とセパレータ合計の厚さは0.45 mm であった。直流抵抗は0.24 Ω 、容量は12.1 F であった。電圧2.5 V における漏れ電流は13 μA であった。素子1 cc あたりの容量は11.2 F 、素子1 cc あたりの内部抵抗は0.26 Ω であった。

【0032】【例4（比較例）】未叩解の溶剤紡糸レーヨン（CSF800 ml ）を70重量%と、マニラ麻をCSF200 ml まで叩解した繊維を30重量%との割合で混合して、厚さ60 μm 、密度0.35 g/cm^3 の紙を抄造し、これをセパレータとした。セパレータの破断強度は0.83 kg/cm 幅であった。

【0033】上記素子を用いた以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製し、性能を評価した。電極体とセパレータ合計の厚さは0.46 mm であった。直流抵抗は1.30 Ω 、容量は8.2 F であった。電圧2.5 V における漏れ電流は5 μA であった。素子1 cc あたりの容量は7.4 F 、素子1 cc あたりの内部抵抗は1.44 Ω であった。

【0034】【例5（比較例）】ポリプロピレン製不織布（厚さ160 μm 、目付量52 g/m^2 ）からなるセパレータを用いた。セパレータの破断強度は1.53 kg/cm 幅であった。ポリプロピレンの熱劣化を防止するため、キャパシタ素子の真空加熱の温度を120 $^{\circ}\text{C}$ とした以外は例1と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製し、性能を評価した。直流抵抗は2.0 Ω 、容量

は6.5Fであった。電圧2.5Vにおける漏れ電流は14 μ Aであった。素子1ccあたりの容量は4.85F、素子1ccあたりの内部抵抗は2.68 Ω であった。

【0035】【例6（比較例）】溶剤糸レーヨン（C）SFが500mlとなるまで叩解し、これにサイザル麻を配合して厚さ70 μ m、密度0.48g/cm³の紙を抄造した（溶剤糸レーヨン／サイザル麻が重量比で40／60）。これをセパレータとした以外は例1と同様にキャパシタ素子を組み立てた。セパレータの破断強度は1.56kg/cm幅であった。

【0036】上記素子を用いた以外は例1と同様に電気二重層キャパシタセルを作製し、性能を評価した。電極体とセパレータ合計の厚さは0.47mmであつ *

*た。直流抵抗は1.10 Ω 、容量は9.3Fであった。電圧2.5Vにおける漏れ電流は8 μ Aであった。素子1ccあたりの容量は8.2F、素子1ccあたりの内部抵抗は1.24 Ω であった。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、内部抵抗が低く、漏れ電流が低く、容量密度が高い電気二重層キャパシタが得られる。また、本発明におけるセパレータは高強度であるため、巻回するにも十分な強度を有しており、巻回型の電気二重層キャパシタも容易に作製できる。本発明による電気二重層キャパシタは、特に放電容量が50～20000F、又は放電電流が1～1000Aの大容量、大電流向けの巻回型及び積層型電気二重層キャパシタに好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 池田 克治

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内